Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 38, No. 5, Dec.-Jan. 2024, p. 607-627

Effect of Biochar and Activated Carbon from Organic Waste on the Immobilization of Heavy Metals (Pb, Zn, Cd) and Corn Plant Growth in Contaminated Soil

M. Malehmir Chegini[1*], A. Golchin[2]

1 and 2- M.Sc. Graduate and Professor, Departmentt. of Soil Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: mohamadmc71@gmail.com)

Received: 12-08-2024 Revised: 14-10-2024 Accepted: 03-11-2024 Available Online: 03-11-2024	**How to cite this article:** Malehmir Chegini, M., & Golchin, A. (2024). Effect of biochar and activated carbon from organic waste on the immobilization of heavy metals (Pb, Zn, Cd) and corn plant growth in contaminated soil. *Journal of Water and Soil, 38*(5), 607-627. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2024.89325.1426

Introduction

Soil contamination with heavy metals significantly threatens both environmental and human health. Anthropogenic activities, including chemical fertilizers and pesticides, industrial processes, wastewater disposal, and mining, contribute to the accumulation of heavy metals in soil. Plants can then taken up these contaminants and enter the food chain, causing various health problems. Soil amendments such as biochar and activated carbon offer a promising strategy for reducing the mobility and bioavailability of heavy metals in soil. This study investigated the effectiveness of biochar and activated carbon derived from organic waste materials (wheat straw, walnut shells, and almond shells) in immobilizing lead (Pb), zinc (Zn), and cadmium (Cd) and promoting corn (*Zea mays*. L.) growth in a greenhouse setting using contaminated soil.

Materials and Methods

Three types of organic waste wheat straw, walnut shells and almond shells were pyrolyzed at two temperatures (300 °C and 500 °C) under oxygen-free conditions for two hours to produce six types of biochar. The resulting biochars were then activated with phosphoric acid at their respective production temperatures, yielding six types of activated carbon. These organic waste materials, biochar, and activated carbons were added to soil contaminated with lead, zinc and cadmium at four application rates (0, 2.5, 5, and 10% by weight) in triplicate, 4.5 Kg Pot^{-1}. The pots were incubated for one month under controlled temperature and humidity to achieve a relative equilibrium. Following incubation, the concentration of available heavy metals in the treated and control soils was measured. Corn was then planted in the pots, and at the end of the growth period, plant growth parameters (dry weight of shoots and roots) and heavy metal concentrations in plant tissues were determined. The data were analyzed using a completely randomized factorial design, and treatment means were compared to each other and the control.

Results and Discussion

Increasing pyrolysis temperature resulted in increased biochar pH, electrical conductivity (EC), and ash content, while the percentage of organic carbon, C/N ratio, and cation exchange capacity (CEC) decreased. Activation with phosphoric acid lowered the pH, ash content, EC, and organic carbon content of the biochars, while increasing their CEC. Amending the soil with biochar significantly increased soil pH and EC, whereas activated carbon amendments decreased these parameters. All amendments (organic waste, biochar, and activated carbon) significantly reduced the concentration of available heavy metals in the soil. Activated carbon had the

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.89325.1426

greatest effect on immobilization, while organic waste had the least. The lowest concentrations of lead, cadmium, and zinc extractable with DTPA were observed with the 500°C activated carbon derived from wheat straw at a 10% application rate, with values of 1.6, 4.5, and 464 mg kg^{-1} soil, respectively, representing reductions of 99.46%, 83.67%, and 63.96% compared to the control treatment. This treatment also resulted in the lowest heavy metal concentrations in both the aerial parts and roots of the corn plants. Specifically, the lowest concentrations of lead, zinc, and cadmium in the aerial parts were 71.67, 490.67, and 1.67 mg kg^{-1} dry weight, respectively, while in the roots, they were 206, 1095, and 20 mg kg^{-1} dry weight, respectively. The highest dry weights of the aerial parts and roots were also observed with this treatment and a 5% application rate, with values of 5.76 and 1.84 grams per pot, respectively. The lowest concentration of heavy metals in corn tissues was observed in treatments with activated carbon produced at 500 °C and applied at a rate of 10%.

Conclusion

This study demonstrates that activated carbon derived from organic waste materials can be an effective and sustainable method for remediating soil contaminated with heavy metals and promoting plant growth. However, the presence of detectable heavy metals in corn tissues following activated carbon application suggests that this approach may be best suited for soils with low to moderate contamination levels.

Keywords: Absorption, Availability, Biochar, Phosphoric acid, Surface functional groups

نشریه آب و خاک
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی
جلد ۳۸ شماره ۵، آذر- دی ۱۴۰۳، ۶۲۷-۶۰۷

تأثیر بیوچار و کربن فعال حاصل از ضایعات آلی بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین (سرب، روی و کادمیوم) و رشد گیاه ذرت در خاک آلوده

محمد ماله‌میر چگینی [1*] - احمد گلچین [2]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۲۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۱۳

چکیده

فلزات سنگین آلاینده‌های پایدار خاک هستند که سلامت محیط‌زیست و انسان را به خطر می‌اندازند. استفاده از مواد اصلاح کننده خاک مانند بیوچار و کربن فعال به‌عنوان روشی مؤثر برای کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه، اثر ضایعات آلی (کاه و کلش گندم، پوست سخت گردو و بادام کاغذی)، بیوچار و کربن فعال تولید شده از آن‌ها بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم و رشد گیاه ذرت در خاک آلوده در شرایط گلخانه‌ای بررسی شد. بیوچارها در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس تولید و سپس با اسید فسفریک فعال و تیمارهای آزمایش در چهار سطح (۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) و در سه تکرار به یک خاک آلوده اضافه شدند. نتایج نشان داد ضایعات آلی، بیوچارها و کربن‌های فعال، غلظت فلزات سنگین قابل‌دسترس در خاک را در سطح احتمال ۵ درصد به‌طور معنی‌داری کاهش دادند. کربن‌های فعال بیشترین و ضایعات آلی کمترین اثر را داشتند. کمترین غلظت فلزات سرب، کادمیوم و روی قابل عصاره‌گیری با DTPA مربوط به تیمار کربن فعال ۵۰۰ درجه سلسیوس حاصل از بیوچار کاه و کلش گندم ۵۰۰ درجه سلسیوس و سطح مصرف ۱۰ درصد به‌ترتیب با مقادیر ۱/۶، ۴/۵ و ۴۶۴ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود که به‌ترتیب ۹۹/۴۶، ۸۳/۶۷ و ۶۳/۹۶ درصد غلظت فلزات سنگین قابل جذب را نسبت به تیمار شاهد کاهش دادند. کمترین غلظت فلزات سنگین در بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت مربوط به همین تیمار و سطح مصرف بود. کمترین غلظت سرب، روی و کادمیوم در بخش هوایی به‌ترتیب ۷۱/۶۷، ۴۹۰/۶۷ و ۱/۶۷ میلی‌گرم در کیلوگرم و در بخش ریشه به‌ترتیب ۲۰۶، ۱۰۹۵ و ۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم ماده خشک گیاهی بود. بیشترین وزن خشک بخش هوایی و ریشه در همین تیمار و سطح مصرف ۵ درصد به‌ترتیب با مقادیر ۵/۷۶ و ۱/۸۴ گرم در گلدان مشاهده شد. نتایج این پژوهش نشان داد بکارگیری کربن فعال می‌تواند به‌عنوان یک روش کارآمد و پایدار برای پاکسازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین و افزایش رشد گیاهان در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: اسید فسفریک، بیوچار، جذب، فراهمی، گروه‌های عاملی سطحی

مقدمه

خاک بستر حیات گیاهان و زیستگاه جانوران است. اما در سال‌های اخیر پیشرفت‌های صنعتی و افزایش تولید منجر به ورود مقادیر زیادی پسماندهای حاوی فلزات سنگین مانند سرب، روی، کادمیوم، مس، جیوه و آرسنیک به محیط‌زیست شده است. این فلزات سمی و پایدار، به‌راحتی در خاک و آب تجمع یافته و از طریق زنجیره غذایی وارد بدن انسان می‌شوند و سلامت او را به خطر می‌اندازند (Timofeev *et al.*, 2018). برای کاهش تجمع و قابلیت دسترسی این فلزات سمی در خاک استفاده از مواد اصلاحی ضروری است. بیوچار به‌دلیل قیمت

۱و ۲- به‌ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد و استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: mohamadmc71@gmail.com)

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.89325.1426

پایین، دسترسی آسان و سازگاری با محیط‌زیست به‌عنوان یک جاذب قوی فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است (Zhang *et al.*, 2021). مواد اولیه متنوعی مانند چوب، ضایعات کشاورزی، صنعتی و حتی جلبک‌ها برای تولید بیوچار قابل استفاده هستند (Liang *et al.*, 2021). بیوچار یک ماده کربن‌دار، متخلخل و با ساختار آروماتیک است که از تجزیه حرارتی زیست‌توده در دمای ۲۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس تحت شرایط اکسیژن کم یا بدون اکسیژن تولید می‌شود (Wang *et al.*, 2017; Demirbas & Arin, 2002). ویژگی‌های منحصربه‌فرد بیوچار از جمله pH، ترکیبات عنصری، سطح ویژه بالا، تخلخل گسترده، توزیع اندازه منافذ، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار فراوان، آن را به یک جاذب مؤثر برای آلاینده‌های آلی و معدنی تبدیل کرده است (Akhil *et al.*, 2021; Yaashikaa *et al.*, 2020; Ahmad *et al.*, 2014). ویژگی‌های بیوچار به‌شدت تحت تأثیر نوع زیست‌توده اولیه و شرایط تولید (دما، زمان ماندگاری، سرعت گرمایش) قرار می‌گیرد (Tomczyk *et al.*, 2020; Ahmad *et al.*, 2014).

به‌طور کلی، بیوچارهای تولید شده در دمای پایین‌تر دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتری هستند که می‌توانند با تشکیل کمپلکس‌های قوی با فلزات سنگین باعث کاهش تحرک آن‌ها در محیط شوند (Bandara *et al.*, 2020). از سوی دیگر، افزایش دمای تولید باعث افزایش سطح ویژه و تخلخل بیوچار شده و در نتیجه ظرفیت جذب فیزیکی فلزات سنگین را افزایش می‌دهد. علاوه‌براین، آنیون‌های موجود در سطح بیوچار مثل کربنات و فسفات می‌توانند با فلزات سنگین واکنش داده و آن‌ها را از طریق مکانیسم تشکیل رسوب غیرمتحرک کنند (Inyang *et al.*, 2016; Janu *et al.*, 2021). با تغییر ویژگی‌های بیوچار از طریق روش‌های اصلاح فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌توان ظرفیت جذب آن را برای حذف انواع آلاینده‌های آلی و غیرآلی به‌طور قابل توجهی افزایش داد. یکی از روش‌های مؤثر اصلاح شیمیایی استفاده از اسید فسفریک است. این اسید به‌عنوان یک ماده ارزان، غیرسمی و با خاصیت خورندگی پایین می‌تواند به‌طور همزمان اسکلت کربنی بیوچار را محافظت کرده و تخلخل آن را افزایش دهد (Peng *et al.*, 2017).

مطالعات نشان داده‌اند که اسید فسفریک با ایجاد پیوند بین اتم‌های کربن و فسفر در طول فرآیند فعال‌سازی، منجر به تشکیل منافذ جدید و افزایش سطح ویژه بیوچار می‌شود (Sajjadi *et al.*, 2019). به‌علاوه، این اسید به‌عنوان یک کاتالیست عمل کرده و دمای مورد نیاز برای فعال‌سازی را کاهش می‌دهد. در نتیجه، واکنش‌های آب‌زدایی و حذف مواد فرار تسریع شده و ساختار و گروه‌های عاملی بیوچار تغییر می‌کنند (Liang *et al.*, 2021; Sajjadi *et al.*, 2019; Cha *et al.*, 2016). بهبود خصوصیات بیوچار پس از فعال‌سازی با اسید فسفریک شامل افزایش تخلخل، تعداد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، ظرفیت تبادل یونی و سطح ویژه است. همچنین تشکیل گروه‌های عاملی فسفاته مانند P=O و P=OOH باعث افزایش تمایل بیوچار به تشکیل کمپلکس‌های سطحی قوی با فلزات سنگین می‌شود. این امر منجر به غیرمتحرک شدن فلزات سنگین و کاهش آلودگی محیط‌زیست می‌شود (Wang & Wang 2019; Tang *et al.*, 2018). با این حال، لازم به ذکر است که خصوصیات بیوچار فعال‌شده با اسید فسفریک (کربن فعال) به عوامل مختلفی از جمله نوع و ویژگی‌های بیوچار اولیه، شرایط گرمایی فعال‌سازی، مقدار اسید فسفریک استفاده شده و نحوه شستشو بستگی دارد (Zeng *et al.*, 2022; Cha *et al.*, 2016). شائو و همکاران (Shao *et al.*, 2024) و هان و همکاران (Han *et al.*, 2024) نشان دادند که اسید فسفریک منجر به افزایش سطح ویژه و تشکیل گروه‌های عاملی فسفردار روی سطح بیوچار شده است. آن‌ها گزارش کردند که بیوچار اصلاح شده نسبت به بیوچار ساده توانایی بالایی در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک دارند. بیوچار و بیوچار فعال به‌وسیله گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و فسفاته، جاذبه‌های الکترواستاتیکی، تبادل یونی، رسوب، تشکیل کمپلکس‌های درون و برون کره‌ای و جذب فیزیکی باعث کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک می‌شود (Shao *et al.*, 2024; Boostani *et al.*, 2022; Janu *et al.*, 2021; Yang *et al.* 2019).

اگرچه مفید بودن بیوچار در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین خاک در مطالعات متعددی نشان داده شده است ولی در مورد کربن فعال اطلاعات زیادی در دست نیست، به‌علاوه توانایی ضایعات آلی و بیوچار و کربن فعال تهیه شده از آن‌ها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین مورد مقایسه قرار نگرفته است. در این پژوهش فرض می‌شود که کاربرد ضایعات آلی و بیوچار و کربن فعال حاصل از آن‌ها می‌تواند به‌عنوان یک روش پایدار و سازگار با محیط‌زیست برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد و بیوچار و کربن فعال در مقایسه با ضایعات آلی در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین خاک مؤثرتر هستند. به‌همین دلیل هدف این پژوهش بررسی و مقایسه تأثیر ضایعات آلی و بیوچار و کربن فعال حاصل از آن‌ها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین خاک و رشد گیاه ذرت می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه به‌صورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۱۵ نوع جاذب در چهار سطح (۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) و در سه تکرار به‌صورت گلدانی در گلخانه دانشکده کشاورزی دانشگاه زنجان در سال ۱۳۹۵ انجام شد.

تهیه یک نمونه خاک آلوده به فلزات سنگین و تجزیه آن

برای انجام آزمایش گلدانی ابتدا یک نمونه خاک آلوده به فلزات

سنگین از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متر و از اطراف شهرک صنعتی روی زنجان با مختصات طول جغرافیایی ″۲۷/۷۸ ′۲۵ °۴۸ شرقی و عرض جغرافیایی ″۲/۳۱ ′۳۸ °۳۶ شمالی به‌صورت مرکب تهیه و سپس از الک دو میلی‌متری عبور داده شد. بعد از همگن نمودن نمونه خاک تهیه شده به‌طور کامل، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن با روش‌های رایج آزمایشگاهی اندازه‌گیری شدند. بافت خاک به‌روش هیدرومتری (Gee & Bauder, 1986)، کربن آلی خاک (OC) به‌روش اکسایش تر (Nelson & Sommers., 1996)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره اشباع خاک با EC متر (Rhoades, 1996)، pH در گل اشباع با pH متر (Thomas, 1996)، کربنات کلسیم معادل (آهک) به‌روش تیتراسیون برگشتی (Page, 1982)، نیتروژن کل به‌روش کجلدال (Bremner & Mulvaney, 1982)، فسفر فراهم به‌روش اولسن (Olsen, 1954) و پتاسیم فراهم به‌روش استات آمونیوم (Helmke & Sparks, 1996) اندازه‌گیری شدند. برای تعیین رطوبت ظرفیت مزرعه (FC) از دستگاه صفحات فشاری در فشار ۰/۳۳ بار و تعیین رطوبت نقطه پژمردگی (PWP) از دستگاه صفحات فشاری در فشار ۱۵ بار برای هر تیمار و سطح مصرف (در کل ۶۰ تیمار) استفاده شد (Cassel & Nielsen, 1986). نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای تعیین غلظت در دسترس آهن، مس، منگنز و فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک از عصاره‌گیر DTPA با غلظت ۰/۰۰۵ مولار با pH = ۷/۳ استفاده شد (Lindsay & Norvell, 1978). غلظت کل فلزات سنگین پس از هضم نمونه خاک با تیزاب سلطانی (اسید نیتریک غلیظ و اسید کلریدریک غلیظ با نسبت ۱ به ۳) طبق استاندارد ISO 11466 (1995) با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Spectr AA 200 اندازه‌گیری شد. غلظت کل و در دسترس فلزات سنگین، در خاک مورد استفاده در آزمایش، در جدول ۲ نشان داده شده است.

تهیه جاذب‌های مورد استفاده در آزمایش

برای تهیه جاذب‌های آلی، از ضایعات آلی شامل کاه و کلش گندم، پوست سخت گردو و پوست سخت بادام کاغذی استفاده شد. مراحل تهیه جاذب‌ها به شرح زیر بودند:

بیوچار

ابتدا ضایعات آلی خرد و از الک یک میلی‌متر عبور داده شدند. سپس ضایعات آلی خرد شده در داخل کروزه چینی قرار داده و با فویل آلومینیوم درب آن کاملاً پوشانده شد تا در شرایط اکسیژن محدود و در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس (به‌منظور کاهش تولید سوخت‌ها و گازهای زیستی) با نرخ رشد دمایی ۳۰ دقیقه و با مدت ماندگاری دو ساعت در کوره الکتریکی مدل (ATRA-AFE1200L- 18DH) تجزیه حرارتی شدند تا به شش نوع بیوچار تبدیل و سپس خصوصیات آن اندازه‌گیری گردید (Malehmir Chegini *et al*., 2020a).

کربن فعال

برای این‌منظور بیوچارهایی که در دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و با زمان ماندگاری دو ساعت تولید شده بودند با محلول اسید فسفریک ۲۰٪ (وزنی- وزنی) تیمار شدند. پس از آن بیوچارهای تیمار شده با اسید فسفریک در همان دمایی که بیوچار در آن تولید شده بود (دمای گرماکافت ۳۰۰ یا ۵۰۰ درجه سلسیوس) با نرخ رشد حرارتی ۳۰ دقیقه و با زمان ماندگاری دو ساعت در کوره الکتریکی فعال و به شش نوع کربن فعال تبدیل و سپس خصوصیات آن اندازه‌گیری گردید (Malehmir Chegini *et al*., 2020b). جدول ۳ نشان‌دهنده برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده بیوچارها و کربن‌های فعال مورد استفاده در این آزمایش می‌باشد است.

جدول ۱- نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش

Table 1- The results of physical and chemical analysis of the soil used in the experiment

رس Clay	سیلت Silt	شن Sand	بافت خاک Soil texture	EC	pH	کربن آلی Organic carbon	N	آهک Lime	P	K	Fe	Mn	Cu
	%		-	dS m^{-1}	-		%			mg kg^{-1}			
39.2	15.3	45.5	Sandy Clay	2.50	7.44	0.25	0.05	22.50	25	250	2	3	2

جدول ۲- غلظت فراهم و کل فلزات سنگین در خاک مورد استفاده در آزمایش

Table 2- Available and total concentration of heavy metals in the soil used in the experiment

نوع غلظت Concentration type	mg kg^{-1} سرب Pb	روی Zn	کادمیوم Cd
غلظت در دسترس Available concentration	300	1500	27
غلظت کل Total concentration	1500	5500	45

جدول ۳- برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب‌های کاربردی در آزمایش

Table 3- Some physical and chemical characteristics of the adsorbents used in the experiment

نوع ضایعات آلی Type of organic waste	نوع جاذب Adsorbent type	pH	EC	CEC	خاکستر Ash	چگالی ظاهری Bulk density	کربن آلی Organic carbon	C/N
		-	dS m-1	Cmol kg-1	%	g cm-3	%	-
کاه و کلش گندم Wheat straw	زیست توده اولیه Primary biomass	6.05	3.20	38.02	14.13	0.21	45.43	87.79
	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	8.15	4.46	66.00	27.71	0.18	47.01	43.83
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	10.35	6.15	36.95	36.61	0.17	8.47	9.33
	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	2.91	0.28	88.15	-	-	28.16	27.64
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	3.06	0.54	58.04	-	-	4.60	5.81
پوست گردو Walnut shell	زیست توده اولیه Primary biomass	5.26	0.54	39.56	2.11	0.44	43.37	54.74
	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	7.58	0.38	62.44	4.73	0.40	30.86	28.36
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	10.04	0.74	43.72	7.43	0.31	10.14	11.92
	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	2.93	0.34	75.78	-	-	13.84	14.12
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	3.63	0.64	52.74	-	-	4.75	5.39
پوست بادام Almond shell	زیست توده اولیه Primary biomass	5.54	0.70	24.76	2.80	0.66	41.77	91.51
	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	9.34	1.31	64.57	9.49	0.45	26.22	33.39
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	9.93	1.93	43.05	10.81	0.42	5.53	8.56
	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	3.57	0.14	82.01	-	-	11.50	17.72
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	4.05	0.15	52.50	-	-	4.00	6.13

در این آزمایش از ۱۵ نوع جاذب آلی استفاده شد: سه نوع زیست‌توده آلی (شامل کاه و کلش گندم، پوست سخت گردو و بادام کاغذی)، شش نوع بیوچار (شامل سه نوع زیست‌توده آلی که در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس گرماکافت شده بودند)، شش نوع کربن فعال (شامل شش نوع بیوچار که با اسید فسفریک فعال شده بودند).

آزمایش گلدانی

جاذب‌های آلی مختلف پس از تهیه، هر کدام در چهار سطح (صفر، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد) و در سه تکرار به نمونه‌های خاک آلوده به

فلزات سنگین در گلدان‌های پلاستیکی اضافه گردیدند. تعداد گلدان‌های پلاستیکی ۱۸۰ عدد و مقدار خاک و جاذب در هر گلدان دقیقاً ۴/۵ کیلوگرم بود. نمونه‌های خاک آلوده فاقد جاذب (شاهد) و نمونه‌های خاک آلوده تیمار شده با جاذب در گلدان‌های پلاستیکی که واحدهای آزمایش را تشکیل می‌دادند به‌مدت یک ماه در شرایط گلخانه و در رطوبت ظرفیت مزرعه (FC) برای رسیدن به تعادل نسبی خوابانده شدند. سپس، درون هر گلدان سه عدد بذر ذرت رقم ماکسیما کشت و پس از گذشت ۷۵ روز و رسیدن به رشد مطلوب گیاهان برداشت و در انتهای دوره کشت نیز از خاک هر گلدان جهت اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین نمونه مرکب تهیه شد. برای انجام آبیاری در دوره خولبانیدن و رشد گیاه پس از رسیدن گلدان‌ها به رطوبت ۶۰ درصد ظرفیت مزرعه (FC) اقدام به آبیاری شد تا واحدهای آزمایش در طول دوره در شرایط رطوبت مزرعه قرار داشته باشند.

بخش هوایی گیاه ذرت از محل طوقه با قیچی قطع و محتویات گلدان‌ها با احتیاط خالی و اجزای ریشه و خاک هر تیمار آزمایش از هم جدا و نمونه‌ها به آزمایشگاه منتقل شدند. شستشوی بخش هوایی گیاه ذرت با آب مقطر و پراکنده‌سازی و جدا سازی کامل ذرات خاک از سطح ریشه‌ها با استفاده از محلول کالگون ۰/۱ درصد و بکارگیری دستگاه اولتراسوند به‌مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه و سپس شستشوی ریشه‌ها با آب مقطر انجام شد (Aggarwal *et al.*, 2006). نمونه‌های تر بخش هوایی و ریشه پس از قرار گرفتن درون پاکت‌های کاغذی مخصوص در آون در دمای ۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند. سپس وزن خشک نمونه‌ها با ترازو با دقت ۰/۰۱ گرم توزین گردید. نمونه‌های گیاهی خشک شده آسیاب و برای تعیین غلظت فلزات سنگین در آن‌ها از روش هضم تر (مخلوط اسید سولفوریک و اسید سالیسیلیک و آب اکسیژنه) استفاده شد (Ehyaei & Behbahanizade, 1993). غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک و گیاه به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Spectr AA 200 اندازه‌گیری شد (Sastre *et al.*, 2002). برای تعیین درصد غیرمتحرک شدن فلزات سنگین در خاک (A) از رابطه زیر استفاده شد (Park *et al.*, 2011).

$$A = \frac{\text{غلظت عنصر عصاره‌گیری شده در تیمار A} - \text{غلظت عنصر عصاره‌گیری در تیمار B}}{\text{غلظت عنصر عصاره‌گیری در تیمار A}} \times ۱۰۰$$

تجزیه‌های آماری

تجزیه واریانس داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS 9.2 و مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد ($P < 0.05$) انجام شد.

نتایج و بحث

اثرات تیمارهای آزمایشی و سطوح آن‌ها بر وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که افزودن جاذب‌های مختلف به خاک آلوده به فلزات سنگین، تأثیر معنی‌داری بر میزان وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت دارند ($P < 0.05$). مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل نوع و سطح جاذب نشان داد که افزودن جاذب‌ها به خاک آلوده باعث افزایش معنی‌دار وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت نسبت به تیمار شاهد می‌شود ($P < 0.05$). بیشترین میزان وزن خشک بخش هوایی و ریشه از به‌کارگیری تیمار کربن فعال ۵۰۰ درجه سلسیوس حاصل از بیوچار گندم تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در سطح مصرف پنج درصد به‌ترتیب با مقادیر ۵/۷۶ و ۱/۸۴ گرم در گلدان به‌دست آمد. کمترین وزن خشک بخش هوایی و ریشه نیز به تیمار شاهد تعلق داشت. تیمارهای کربن فعال حاصل از بیوچارهای پوست بادام و گردو، تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در سطح مصرف ۵ درصد نیز دارای وزن زیست‌توده بالایی نسبت به تیمار شاهد بودند. بالاترین وزن زیست‌توده تولیدی در سطح مصرف ۵ درصد در خاک به‌ترتیب مربوط به کربن فعال ۵۰۰ درجه سلسیوس، کربن فعال ۳۰۰ درجه سلسیوس، بیوچار ۵۰۰ درجه سلسیوس، بیوچار ۳۰۰ درجه سلسیوس و ضایعاتآلی بود (جدول ۴).

پایین آمدن میزان وزن زیست‌توده گیاهی با افزایش میزان مصرف بیوچارها و کربن‌های فعال تا سطح ۱۰ درصد در خاک احتمالاً به‌دلیل جذب زیاد عناصر غذایی مورد نیاز گیاه توسط کربن فعال و کاهش فراهمی آن‌ها باشد. افزایش دمای گرماکافت باعث افزایش میزان pH، EC و خاکستر در بیوچارهای تولیدی گردید (جدول ۳). افزودن بیوچار به خاک در سطح ۱۰ درصد وزنی علاوه بر کاهش فراهمی عناصر غذایی مورد نیاز گیاه سبب افزایش معنادار میزان pH و EC و در نتیجه کاهش زیست‌توده گیاهی می‌شود (جدول ۴ و ۹). نتایج جدول ۱ نشان داد که پایین بودن غلظت عناصر غذایی کم مصرف، نیتروژن، ماده آلی و بالا بودن EC و غلظت فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک باعث کاهش تولید زیست‌توده گیاهی شده است. فلزات سنگین می‌توانند به‌طور مستقیم و غیرمستقیم بر رشد گیاه تاثیر بگذارند. فلزات سنگین می‌توانند با عناصر ضروری مورد نیاز گیاه در هنگام جذب توسط ریشه رقابت کنند. این امر می‌تواند منجر به کمبود مواد مغذی و در نتیجه کاهش رشد گیاه شود. فلزات سنگین از طریق بازدارندگی آنزیمی نیز رشد گیاه را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

جدول ٤- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر میزان وزن خشک بخش‌های مختلف گیاه ذرت

Table 4- Comparison of the average interaction effects of type and levels of adsorbent on the amount of dry weight of different parts of the corn plant

نوع جاذب Adsorbent type		سطح مصرف (%) Consumption level	وزن خشک Dry weight (g pot^{-1}) بخش هوایی Shoot	بخش ریشه Root
کاه و کلش گندم Wheat straw	زیست توده اولیه Primary biomass	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	0.47 rq	0.256 rst
		5	0.61 rq	0.3 rstqp
		10	0.52 rq	0.17 t
بیوچار گندم Wheat biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	1.603 mkl	0.52 monlk
		5	2.376 ij	0.56 mjnlk
		10	0.39 r	0.16 t
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	2.88 hg	0.676 hjigk
		5	2.79 ihg	0.72 hjig
		10	1.02 nop	0.44 monqp
کربن فعال گندم Wheat active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	3.863 e	1.016 de
		5	4.436 cd	1.14 d
		10	2.61 ihj	1.06 d
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	5.126 b	1.546 b
		5	5.763 a	1.84 a
		10	4.6 c	1.48 b
پوست گردو Walnut shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	1.03 nop	0.223 st
		5	1.21 mno	0.58 mjnlk
		10	0.67 rqp	0.456 monlp
بیوچار گردو Walnut biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	2.653 ihj	0.58 mjnlk
		5	2.79 ihg	0.756 hfig
		10	0.46 rq	0.206 st
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	1.226 mno	0.57 mjnlk
		5	3.3 f	0.79 hfg
		10	1.423 mnl	0.456 monlp
کربن فعال گردو Walnut active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	1.226 mno	0.356 roqp
		5	4.01 e	0.82 fg
		10	2.49 ihj	0.42 onqp
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	2.36 j	0.446 monqp
		5	4.1 ed	0.896 fe
		10	2.573 ihj	0.8 fg
پوست بادام Almond shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	0.803 qp	0.286 rstq
		5	1.01 op	0.386 roqp
		10	0.473 rq	0.32 rstqp
بیوچار بادام Almond biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	1.886 k	0.566 mjnlk
		5	2.656 ihj	0.63 hjik
		10	1.37 mnol	0.56 mjnlk
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	2.6 ihj	0.716 hjig
		5	3.15 fg	0.896 fe
		10	2.316 j	0.6 mmjilk
کربن فعال بادام Almond active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	2.636 ihj	0.62 jilk
		5	3.31 f	0.906 fe
		10	2.696 ihj	0.726 hjig
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	0.34 r	0.15 t
		2.5	3.446 f	0.71 hjig
		5	4.21 ed	1.3 c
		10	1.686 kl	0.726 hjig

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ ٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.

Different letters in each column indicate a significant difference at the 5% level based on Duncan's multiple range test.

فلزات سنگین می‌توانند با فعالیت آنزیم‌هایی که برای انجام وظایف مختلف در گیاه ضروری هستند، مانند فتوسنتز، تنفس و متابولیسم مواد غذایی، تداخل داشته باشند. ایجاد استرس اکسیداتیو توسط فلزات سنگین از جمله عوامل دیگری که باعث کاهش رشد گیاه می‌شود. فلزات سنگین می‌توانند باعث تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) در سلول‌های گیاهی شوند. این گونه‌های فعال می‌توانند باعث آسیب به غشاهای سلولی، پروتئین‌ها و DNA شوند که می‌تواند منجر به کاهش رشد و حتی مرگ گیاه شود. تخریب روابط آبی گیاه ازجمله تأثیرات غیر مستقیم فلزات سنگین بر رشد گیاه می‌باشد. فلزات سنگین می‌توانند با از بین بردن توانایی گیاه برای جذب و انتقال آب، باعث پژمردگی و کاهش رشد آن شوند. فلزات سنگین همچنین می‌توانند با تأثیر منفی روی میکروارگانیسم‌های مفید خاک، باعث کاهش رشد گیاه شوند. این میکروارگانیسم‌ها نقش حیاتی در چرخه مواد غذایی، حاصلخیزی خاک و رشد گیاه دارند (Rashid *et al*., 2023). کربن‌های فعال و بیوچارها با غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک (جدول ۷) از اثر سوء آن‌ها بر رشد و نمو گیاه کاسته و باعث افزایش رشد و میزان زیست‌توده گیاهی می‌شوند.

گزارش شده است که فلزات سنگین به‌طور مستقیم بر طویل شدن سلول‌ها از طریق تأثیر بر آنزیم‌های دیواره‌ی سلولی و ATPase موجود در پلاسمالما مؤثر می‌باشند (Kastori *et al*., 1998). این فلزات روی فتوسنتز و تنفس گیاه، از طریق تأثیر بر مکانیزم‌های انتقال الکترون نقش بازدارندگی ایفا می‌کنند. بنابراین فلزات سنگین با کاهش و ممانعت از فتوسنتز و تنفس گیاه سبب کاهش تولید ماده خشک و رشد گیاه می‌شوند. کاهش زیست‌توده گیاهی ناشی از غلظت بالای فلزات سنگین در خاک همچنین می‌تواند در اثر کاهش متابولیسم نیتروژن باشد (Sinha *et al*., 2006). تجمع بیش از اندازه فلزات سنگین در بافت‌های گیاهی باعث مسمومیت گیاه می‌شود که این امر موجب صدمات شدید متابولیسمی و کاهش رشد می‌شود (Jing *et al*., 2007). در این پژوهش نشان داده شد که افزودن بیوچار و کربن فعال به خاک باعث غیرمتحرک شدن و کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک می‌شود (جدول ۷)، که این امر می‌تواند افزایش رشد و افزایش وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت را به‌همراه داشته باشد. نتایج این تحقیق با یافته‌های (Shao *et al*., 2024; Han *et al*., 2024; Biria *et al*., 2017; Brendova *et al*., 2016; Xu *et al*., 2016; Zhang *et al*., 2016; Hejazizadeh *et al*., 2016; Lu *et al*., 2014) مطابقت دارد.

اثر تیمارهای آزمایشی و سطوح آن ها بر غلظت فلزات سنگین بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که افزودن جاذب‌های مختلف به خاک تأثیر معنی‌داری بر غلظت فلزات سنگین بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت دارند ($P < 0.05$). مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل نوع و سطح جاذب نشان داد که افزودن جاذب‌های مختلف به خاک به‌طور معنی‌داری ($P < 0.05$) غلظت فلزات سنگین بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش دادند. با افزایش مقدار مصرف جاذب تا سطح ۱۰ درصد در خاک، میزان کاهش غلظت فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت افزایش یافت. کمترین غلظت فلزات سنگین در بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت مربوط به تیمارهای کربن فعال، حاصل از بیوچارهای تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، با سطح مصرف ۱۰ درصد بود (جدول ۵ و ۶).

بیشترین غلظت فلزات سنگین بخش هوایی گیاه ذرت به‌ترتیب مربوط به تیمارهای شاهد، ضایعات آلی، بیوچارهای تولیدی در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و کربن‌های فعال تولیدی در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس بود (جدول ۵). در مورد غلظت فلزات سنگین بخش ریشه نیز همین الگو مشاهده شد، با این تفاوت که بیوچار تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس نسبت به کربن فعال تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در کاهش غلظت فلزات سنگین بخش ریشه موثرتر بود (جدول ۶). همچنین نتایج نشان داد با افزایش مقدار مصرف جاذب‌ها در خاک تا سطح ۱۰ درصد، فراهمی و تحرک فلزات سنگین در خاک کاهش (جدول ۷) و در نتیجه غلظت فلزات سنگین در بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت کاهش یافت. کمترین غلظت سرب، روی و کادمیوم در بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت مربوط به تیمارهای کربن فعال ۵۰۰ حاصل از بیوچارهای کاه و کلش گندم تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در سطح مصرف ۱۰ درصد بود. در این تیمارها کمترین غلظت سرب، روی و کادمیوم در بخش هوایی به‌ترتیب ۷۱/۶۷، ۴۹۰/۶۷ و ۱/۶۷ میلی‌گرم در کیلوگرم ماده خشک گیاهی و در بخش ریشه به‌ترتیب ۲۰۶، ۱۰۹۵ و ۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم ماده خشک گیاهی بود که به‌ترتیب ۷۵/۱۱، ۸۳/۶۷ و ۹۴/۲۴ درصد و ۵۶/۸۵، ۷۳/۱۸ و ۸۷/۰۹ درصد نسبت به غلظت‌های سرب، روی و کادمیوم بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت در تیمار شاهد کمتر بودند (جدول ۵ و ۶).

جدول ۵- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر غلظت فلزات سنگین در بخش هوایی گیاه ذرت

Table 5- Comparison of the average interaction effects of type and levels of adsorbent on the concentration of heavy metals in the shoot part of the corn plant

نوع جاذب Adsorbent type		سطح مصرف (%) Consumption level	mg kg^{-1} سرب Pb	روی Zn	کادمیوم Cd
کاه و کلش گندم Wheat straw	زیست توده اولیه Primary biomass	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	220 e	1914 c	22.5 b
		5	181 j	1799.33 e	20.11 bc
		10	166.55 mn	1206 p	18 dbecf
بیوچار گندم Wheat biochar	بیوچار °C ۳۰۰ Biochar 300 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	206.66 f	1864 d	17.5 dgecf
		5	168.5 l	1659.33 hi	15 hdgeif
		10	125.5 t	1282 o	11.66 hkjnlmi
	بیوچار °C ۵۰۰ Biochar 500 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	183.33 ij	1632.67 i	15 hdgeif
		5	153..3 q	1171.33 rq	11 kjnlmio
		10	122.22 u	975 u	9.16 qkrnlmpo
کربن فعال گندم Wheat active carbon	کربن فعال °C ۳۰۰ Active carbon 300 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	196.67 g	1194.67 pq	13.33 hkjglif
		5	163.33 o	963.33 u	7.5 qrnpo
		10	113.83 vm	754.5 x	5.55 qrsp
	کربن فعال °C ۵۰۰ Active carbon 500 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	163.33 o	964.67 u	7 qrnpo
		5	125 t	685.44 y	4.17 rs
		10	71.67 x	490.67 z	1.67 s
پوست گردو Walnut shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	246.67 b	1753.33 f	19 dbc
		5	209 f	1665.33 h	17 dgecf
		10	186 i	1438 k	14 hkjgeif
بیوچار گردو Walnut biochar	بیوچار °C ۳۰۰ Biochar 300 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	232 c	1560 j	11.67 hkjnlmi
		5	194.5 gh	1365 m	9.44 qknlmpo
		10	153.33 q	1158 r	5.55 qrsp
	بیوچار °C ۵۰۰ Biochar 500 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	209 f	1355 m	8.33 qrnmpo
		5	172 l	1148 r	6.67 qrpo
		10	145 r	852.5 vm	5 qrsp
کربن فعال گردو Walnut active carbon	کربن فعال °C ۳۰۰ Active carbon 300 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	194.11 gh	1375.33 lm	8.33 qrnmpo
		5	168.33 m	1157.5 r	6.67 qrpo
		10	136.23 s	875.5 v	5 qrsp
	کربن فعال °C ۵۰۰ Active carbon 500 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	181 j	1150 r	6.11 qrspo
		5	144.11 r	838 w	5 qrsp
		10	112 w	745 x	4.5 qrs
پوست بادام Almond shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	245 b	2460.67 b	26.67 a
		5	230 cd	1815 e	22.22 b
		10	192.5 h	1716.67 g	18.47 dbec
بیوچار بادام Almond biochar	بیوچار °C ۳۰۰ Biochar 300 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	229.11 cd	1712 g	16.11 hdgecf
		5	186 i	1438 k	13.88 hkjgleif
		10	164 on	1165 rq	9 qrnlmio
	بیوچار °C ۵۰۰ Biochar 500 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	227.22 d	1320.66 n	13 hkjglmi
		5	177 k	1058 t	10 kjnlmio
		10	144 r	865 vm	5 qrsp
کربن فعال بادام Almond active carbon	کربن فعال °C ۳۰۰ Active carbon 300 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	196.67 g	1397.33 l	14.67 hdjgeif
		5	157 p	1272 o	13.55 hkjglif
		10	127 t	868 vm	5.83 qrsp
	کربن فعال °C ۵۰۰ Active carbon 500 °C	0	288 a	3006.67 a	29 a
		2.5	177 k	1102 s	11 kjnlmio
		5	134 s	858 vm	8.33 qrnmpo
		10	116 v	748 x	5 qrsp

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ ٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.

Different letters in each column indicate a significant difference at the 5% level based on Duncan's multiple range test.

جدول ٦- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر غلظت فلزات سنگین در بخش ریشه گیاه ذرت

Table 6- Comparison of the average interaction effects of type and levels of adsorbent on the concentration of heavy metals in the root part of the corn plant

نوع جاذب Adsorbent type		سطح مصرف (%) Consumption level	mg kg^{-1} سرب Pb	mg kg^{-1} روی Zn	mg kg^{-1} کادمیوم Cd
کاه و کلش گندم Wheat straw	زیست توده اولیه Primary biomass	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	440.52 b	2612.67 b	93 bc
		5	395 e	2002 j	65.83 hgif
		10	350.21 g	1568 st	55 lkij
بیوچار گندم Wheat biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	370.28 f	2159 h	70 hgf
		5	291.67 kml	1745.33 n	46.67 lomn
		10	268.43 op	1466 u	35 posrq
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	289.17 nml	1855 l	68.33 hgf
		5	245.55 qr	1648 qr	46.22 lomn
		10	216 vtu	1352.5 x	27.91 tsr
کربن فعال گندم Wheat active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	327.66 hi	1925.33 k	62.62 hgij
		5	271.66 onp	1707.33 o	42.16 pomn
		10	232 bstr	1458.66 u	32.22 psrq
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	282.5 onml	1700 o	50.88 lkmn
		5	230.62 str	1388 w	35 posrq
		10	206 v	1065 z	20 t
پوست گردو Walnut shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	434.5 b	2555 c	83.33 edc
		5	402 de	2145 hi	62.5 hgij
		10	359 fg	1589.33 s	46.66 lomn
بیوچار گردو Walnut biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	414.27 dc	2389.33 d	85 dc
		5	371 f	1863.33 l	63.75 hgij
		10	296.66 jkml	1583 s	46.67 lomn
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	346.11 g	2153.33 hi	82.5 edc
		5	328.33 h	1856.33 l	52.5 lkmj
		10	280 onm	1468.66 u	30 tsrq
کربن فعال گردو Walnut active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	299.27 jkl	2194.33 g	68.33 hgf
		5	268 op	1863.66 l	59.99 hkij
		10	226.97 stu	1568.33 st	41.67 pomnq
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	270.42 onp	1914.67 k	55 lkij
		5	245 sqr	1635.44 r	36 porq
		10	209.37 vu	1227.67 y	23.88 ts
پوست بادام Almond shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	477.5 a	2614 b	96 b
		5	429 bc	2315 e	75.83 edf
		10	390 e	2128 i	65 hgif
بیوچار بادام Almond biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	364.17 fg	2233.33 f	90.83 bc
		5	327.71 hi	1912 k	73.33 egf
		10	281.46 onml	1665 qp	40 ponq
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	348.33 g	1935.33 k	66 hgif
		5	311 jhi	1680 op	42.5 pomn
		10	240 sqr	1428 v	30.55 ptsrq
کربن فعال بادام Almond active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	350.49 g	2128 i	66 hgif
		5	309.44 jki	1872 l	46 lomn
		10	258 qp	1553 t	36 porq
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	477.5 a	4038.5 a	155 a
		2.5	314 jhi	1802 m	56 lkij
		5	246.67 qr	1458 u	35 posrq
		10	220 vtu	1240 y	25 tsr

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ ٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.

Different letters in each column indicate a significant difference at the 5% level based on Duncan's multiple range test.

کاهش غلظت فلزات سنگین در بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت را می‌توان به غیرمتحرک شدن و کاهش زیست‌فراهمی این فلزات در خاک در اثر افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و pH خاک با مصرف بیوچارها و افزایش بارهای سطحی، سطح ویژه و تخلخل در اثر مصرف کربن فعال نسبت داد. زیرا فلزات سنگین در pH های بالا تحرک کمتری داشته و pH می‌تواند روی شیمی سطح جاذب، بارهای سطحی و تغییر فرم فلزات سنگین در محلول خاک و متعاقب آن تجمع زیستی در گیاه تأثیر بگذارد. در خاک‌های اصلاح شده با بیوچار غلظت کربن آلی محلول نیز می‌تواند افزایش پیدا کند. کربن آلی محلول موجب کلاته شدن و تشکیل کمپلکس‌های پایدار با فلزات سنگین می‌گردد. بنابراین افزایش کربن آلی محلول زیست‌فراهمی فلزات سنگین را در محلول خاک و در نهایت تجمع زیستی این فلزات در گیاه را کاهش می‌دهد (Ibrahim *et al.*, 2016) محققان بیان کردند که نوع ماده اولیه و شرایط گرماکافت (دما و زمان ملندگاری) تأثیر بسیار زیادی بر روی خصوصیات بیوچار و توانایی آن‌ها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین دارد. کارایی بیوچارها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین بستگی به pH، محتوای خاکستر و غلظت کربن آلی محلول دارد و موجب کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک می‌شود (Gusiatin *et al.*, 2016).

گزارش شده است که افزودن بیوچارحاصل از پوسته شلتوک برنج که در دمای گرماکافت ۵۰۰ درجه سلسیوس و با مدت ماندگاری پنج ساعت تولید گردید بعد از اضافه شدن به یک خاک آلوده باعث غیرمتحرک شدن فلزات سنگین کاتیونی در خاک و در نتیجه کاهش فراهمی این فلزات برای گیاه یونجه گردید. دلیل این امر افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک ناشی از تشکیل گروه‌های عاملی کربن-کربوکسیلات و هیدروکسید- آروماتیک روی سطوح بیوچار، افزایش pH و میزان کربن آلی محلول خاک بیان گردید. همچنین گزارش شد که افزودن بیوچار به خاک باعث افزایش فراهمی آنیون‌های آرسنیک در محلول خاک به‌دلیل افزایش دفع آنیونی گردید (Ibrahim *et al.*, 2016). نتایج پژوهش‌های دیگر نیز حاکی از آن است که بیوچار توانایی بالایی در غیرمتحرک کردن و کاهش جذب سرب، روی و کادمیوم توسط غلات دارد. درحالی‌که کودهای معدنی و مواد آلی موجب افزایش فراهمی سرب، روی و کادمیوم در خاک و افزایش غلظت این عناصر در دانه جو شدند (Moreno-Jiménez *et al.*, 2016). تأثیر مثبت بیوچار در کاهش سمیت فلزات سنگین برای جوانه‌زنی سورگوم نیز گزارش شده است. اگر چه این ویژگی تحت تأثیر نوع بیوچار نیز قرار گرفت. بیوچار حاصل از بامبو تأثیر کمی در کاهش سمیت کادمیوم و مس داشت و بیوچار حاصل از پوسته برنج نیز نتوانست سمیت سرب را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد (Soudek *et al.*, 2017).

بسته به نوع ضایعات اولیه بکار رفته برای تولید بیوچار، کارایی بیوچارهای تولیدی برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین مختلف متفاوت است. این ویژگی در جذب فلزات سنگین توسط گیاه خردل مشاهده شده است (Kloss *et al.*, 2015). افزودن مخلوط بیوچار-کمپوست به خاک نیز موجب کاهش فراهمی سرب، روی و کادمیوم به‌دلیل افزایش معنی‌دار pH شد. حلالیت و تحرک فلزات سنگین به‌طور معنی‌داری همبستگی منفی با pH دارد. به این معنی که در pH های پایین فلزات به‌آسانی قابل حل و متحرک بوده و این امر موجب افزایش فراهمی و جذب بیولوژیکی آن‌ها توسط گیاه می‌شود (Liang *et al.*, 2017). بیوچار فعال شده یا به عبارت دیگر کربن فعال نیز توانایی بالایی در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین درخاک و کاهش جذب آن‌ها توسط گیاه دارد. گزارش شده است که کاربرد بیوچار و بیوچار اصلاح شده با اسید فسفریک منجر به کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک و گیاه و همچنین افزایش وزن زیست‌توده گیاهی شد. تشکیل رسوبات فسفری و کربناتی، جذب سطحی و فیزیکی فلزات سنگین با گروه‌های عاملی سطحی و منافذ بیوچار و بیوچار اصلاح شده علت این امر بیان گردید (Ahmad *et al.*, 2018).

اثر نوع و مقدار مصرف جاذب بر غلظت فلزات سنگین قابل عصاره‌گیری با DTPA در پایان دوره کشت

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که اثر نوع و مقدار مصرف جاذب و همچنین اثر متقابل آن‌ها بر غلظت عناصر سرب، کادمیوم و روی قابل عصاره‌گیری با DTPA در پایان دوره کشت معنی‌دار است. مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل نوع و مقدار مصرف جاذب در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که افزودن جاذب‌های مختلف به خاک باعث کاهش معنی‌دار فراهمی فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک می‌شود و با افزایش مقدار مصرف جاذب تا سطح ۱۰ درصد غلظت فلزات سنگین قابل عصاره‌گیری با DTPA کاهش می‌یابد. بیشترین میزان کاهش غلظت فلزات سنگین استخراج شده با عصاره‌گیر DTPA در مقایسه با تیمار شاهد، به‌ترتیب مربوط به تیمارهای کربن فعال ۵۰۰، کربن فعال ۳۰۰، بیوچار ۵۰۰، بیوچار ۳۰۰ و ضایعات آلی اولیه بود (جدول ۷). یا به عبارت دیگر کربن فعال ۵۰۰ بیشترین تأثیر و ضایعات آلی اولیه کمترین تأثیر را بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین ذکر شده، داشتند (جدول ۸).

جدول ۷- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر غلظت فلزات سنگین عصاره‌گیری شده با DTPA در خاک در پایان دوره کشت گیاه

Table 7- Comparison of the average interaction effects of type and levels of adsorbent on the concentration of heavy metals extracted with DTPA in the soil at the end of the plant cultivation period

نوع جاذب Adsorbent type		سطح مصرف (%) Consumption level	mg kg^{-1}		
			کادمیوم Cd	سرب Pb	روی Zn
کاه و کلش گندم Wheat straw	زیست توده اولیه Primary biomass	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	18.3 d	180 c	1024.64 d
		5	15.65 gh	138.4 f	914.48 gh
		10	13 mlk	88.33 ij	812.32 jk
بیوچار گندم Wheat biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	16.6 ef	158.5 d	914.48 gh
		5	11.8 pon	84.4 j	835.2 j
		10	9.4 vut	32 pq	712.72 nm
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	13.5 lk	137.57 f	869.28 i
		5	10 sut	84.4 j	705.44 nm
		10	8.5 vw	26.33 p	628.64 p
کربن فعال گندم Wheat active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	16.9 ef	133.2 f	832.32 j
		5	10.7 srq	61.2 lm	725 nlm
		10	7.4 x	16.4 r	628.64 p
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	12.5 mn	57.4 nlm	814.24 jk
		5	8.5 vw	30.8 p	712.72 nm
		10	4.5 y	1.6 s	464 r
پوست گردو Walnut shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	20.2 c	179.4 c	1052.08 d
		5	17 e	136.4 f	958.32 ef
		10	15 hi	110.8 gh	835.20 j
بیوچار گردو Walnut biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	14.6 ji	150 e	954.8 f
		5	12.6 mln	92.93 i	878 i
		10	8.1 wx	34.2 p	726.88 nlm
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	13.3 mlk	116.26 g	895.6 ih
		5	9.2 vu	74.5 k	750.24 l
		10	7.5 x	33.05 p	709.2 nm
کربن فعال گردو Walnut active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	14.5 ji	64.53 l	934.4 gf
		5	10.8 srq	52 n	825.6 j
		10	7.5 x	19.95 rq	634.96 p
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	12.4 mon	43.4 o	872.72 i
		5	9.4 vut	27.5 pq	750.24 l
		10	4.3 y	4.4 s	565 q
پوست بادام Almond shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	21.3 b	190.2 b	1160 b
		5	19 d	130.93 f	1098 c
		10	16 gf	107 h	983.84 e
بیوچار بادام Almond biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	18.86 d	175 c	944.96 f
		5	15.5 gh	111 gh	895.6 ih
		10	11.1 prq	33.66 pq	735.44 lm
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	16 gf	147 e	891.68 ih
		5	11.5 poq	87.5 ij	751.84 l
		10	10.2 srt	26.33 p	696.88 n
کربن فعال بادام Almond active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	16.4 gef	84.2 j	869.28 i
		5	12 pon	55.4 nm	705.44 nm
		10	9.5 ut	16 r	665 o
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	27.55 a	297.16 a	1287.33 a
		2.5	13.8 Jk	53.9 nm	812.08 Jk
		5	9.1 vu	16 r	785.44 k
		10	4.3 y	3.2 s	578.8 q

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ ٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.

Different letters in each column indicate a significant difference at the 5% level based on Duncan's multiple range test.

جدول ۸- درصد غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در اثر کاربرد انواع جاذب در سطح مصرف ۱۰ درصد در خاک
Table 8- The percentage of immobilization of heavy metals due to the application of adsorbents at the consumption level of 10% in the soil

نوع جاذب و مقایسه Adsorbent type and comparison		%		
		کادمیوم Cd	سرب Pb	روی Zn
کاه و کلش گندم Wheat straw	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به بیوچار ۳۰۰ °C Activated carbon 300 °C compared to biochar 300 °C	21.28	48.75	11.80
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به بیوچار ۵۰۰ °C Activated carbon 500 °C compared to biochar 500 °C	47.06	94.00	26.19
	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به بیوچار ۵۰۰ °C Activated carbon 300 °C compared to biochar 500 °C	12.94	37.72	0
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به کربن فعال ۳۰۰ °C Activated carbon 500 °C compared to activated carbon 300 °C	39.19	90.24	26.19
	بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 500 °C compared to biochar 500 °C	9.60	17.71	11.80
	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به شاهد Activated carbon at 300°C compared to the control	73.14	94.48	51.17
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به شاهد Activated carbon at 500°C compared to the control	83.67	99.46	63.96
	بیوچار ۳۰۰ °C نسبت به شاهد Biochar 300 °C compared to the control	65.88	89.23	44.63
	بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به شاهد Biochar 500 °C compared to the control	69.14	91.13	51.16
	زیست توده اولیه نسبت به شاهد Primary biomass compared to the control	52.81	70.27	36.90
پوست گردو Walnut shell	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به بیوچار ۳۰۰ °C Activated carbon 300 °C compared to biochar 300 °C	7.41	39.64	12.64
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به بیوچار ۵۰۰ °C Activated carbon 500 °C compared to biochar 500 °C	42.67	87.13	20.33
	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به بیوچار ۵۰۰ °C Activated carbon 300 °C compared to biochar 500 °C	0	41.66	10.46
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به کربن فعال ۳۰۰ °C Activated carbon 500 °C compared to activated carbon 300 °C	42.67	77.94	11.01
	بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 500 °C compared to biochar 500 °C	7.40	3.36	2.43
	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به شاهد Activated carbon at 300°C compared to the control	72.78	93.29	50.67
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به شاهد Activated carbon at 500°C compared to the control	84.39	98.52	56.11
	بیوچار ۳۰۰ °C نسبت به شاهد Biochar 300 °C compared to the control	70.60	88.50	43.53
	بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به شاهد Biochar 500 °C compared to the control	72.77	88.87	44.90
	زیست توده اولیه نسبت به شاهد Primary biomass compared to the control	45.55	62.71	35.12
پوست بادام Almond shell	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به بیوچار ۳۰۰ °C Activated carbon 300 °C compared to biochar 300 °C	14.41	52.47	9.58
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به بیوچار ۵۰۰ °C Activated carbon 500 °C compared to biochar 500 °C	57.84	87.85	16.94
	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به بیوچار ۵۰۰ °C Activated carbon 300 °C compared to biochar 500 °C	6.86	39.23	4.57
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به کربن فعال ۳۰۰ °C Activated carbon 500 °C compared to activated carbon 300 °C	54.73	80.00	12.96
	بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 500 °C compared to biochar 500 °C	8.10	21.77	5.24
	کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به شاهد Activated carbon at 300°C compared to the control	65.63	94.62	48.34
	کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به شاهد Activated carbon at 500°C compared to the control	84.39	98.92	55.04
	بیوچار ۳۰۰ °C نسبت به شاهد Biochar 300 °C compared to the control	59.70	88.67	42.87
	بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به شاهد Biochar 500 °C compared to the control	62.97	91.13	45.86
	زیست توده اولیه نسبت به شاهد Primary biomass compared to the control	41.92	64.00	27.07

بدون علامت نشان‌دهنده غیرمتحرک کردن در خاک می‌باشد.
no sign indicates immobilization in the soil.

کمترین غلظت سرب، کادمیوم و روی قابل عصاره‌گیری با DTPA مربوط به تیمار کربن فعال ۵۰۰ درجه سلسیوس حاصل از بیوچار کاه و کلش گندم ۵۰۰ درجه سلسیوس و سطح مصرف ۱۰ درصد بود. غلظت فلزات سنگین ذکر شده در این تیمار به‌ترتیب ۱/۶، ۴/۵ و ۴۶۴ میلی‌گرم در کیلوگرم اندازه‌گیری گردید که به‌ترتیب ۹۹/۴۶، ۸۳/۶۷ و ۶۳/۹۶ درصد نسبت به غلظت همان فلزات در تیمار شاهد کمتر بود. همان‌طور که در جدول ۷ و ۸ مشاهده می‌شود قدرت جاذب‌های مختلف در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی تحت تأثیر نوع ماده آلی اولیه، دمای بکار رفته برای گرماکافت آن‌ها، نرخ افزایش دمای گرماکافت (گرماکافت کند، متوسط و سریع)، مدت ماندگاری ضایعات آلی در دمای گرماکافت، نوع ماده فعال‌کننده بیوچار، دمای فعال‌سازی بیوچارها و روش فعال‌سازی قرار می‌گیرد (Bousdra *et al*., 2023). این عوامل بر راندمان تولید بیوچار از مواد اولیه، pH بیوچارهای تولیدی، میزان بار سطحی بیوچارها (میزان بنیان‌های عاملی بیوچارها و قدرت تبادل کاتیونی آن‌ها)، میزان تخلخل و سطح داخلی بیوچارها، پایداری بیوچارها در برابر تجزیه میکروبی و میزان خاکستر تولید شده و درصدکربن آلی بیوچارها تأثیر می‌گذارند. کلودینسکا و همکاران (Kołodyńska *et al*., 2017) بیان نمودند که خصوصیات مکانیسم جذب و واجذب برای هر دو جاذب مربوط به سطح ویژه، پتانسیل بار در نقطه صفر (pHZPC) و گروه‌های عاملی سطحی می‌باشد. وقتی‌که pH کمتر از pHZPC باشد، سطح جاذب بار مثبت داشته و منجر به دفع الکتریکی جاذب با فلزات سنگین می‌شود. بارهای منفی سطح جاذب وقتی‌که pH بیشتر از pHZPC باشد بروز می‌کند. سپس نیروی جاذبه بین سطح جاذب و فلزات سرب، روی، کادمیوم و مس افزایش می‌یابد. افزایش pH منجر به افزایش بارهای منفی سطح بیوچار برای جذب فلزات سنگین می‌شود. کارایی بیوچار و کربن فعال در مدیریت آلودگی خاک به سطح ویژه، توزیع اندازه منافذ، ظرفیت تبادل کاتیونی و گروه‌های عاملی سطحی بیوچار بستگی دارد.

نتایج جدول ۸ همچنین نشان داد که توانایی جاذب‌های مختلف برای غیرمتحرک کردن سرب بیشتر از سایر فلزات سنگین است و بر عکس این توانایی برای فلز سنگین روی کمترین است و کادمیوم نیز در مقام دوم قرار می‌گیرد. بنابراین نوع فلز سنگین نیز بر مؤثر بودن جاذب تأثیر می‌گذارد. دمای گرماکافت نقش کلیدی در شکل دادن خواص بیوچار دارد (He *et al*., 2019). در دماهای پایین گرماکافت، معمولاً مقدار بیوچار تولیدی از مواد آلی اولیه بیشتر است و سطوح بیوچار تولید شده نیز بنیان‌های عاملی اکسیژن‌دار (بنیان‌های هیدروکسیل OH− و کربوکسیل COOH−) بیشتری دارند. این بنیان‌های عاملی زمانی که تفکیک می‌شوند، می‌توانند با یون‌های فلزی پیوند الکترواستاتیکی برقرار کرده و آن‌ها را جذب سطحی کنند. به‌همین دلیل بیوچارها می‌توانند برای جذب عناصر غذایی و آلاینده‌ها مفید باشند. وجود این بنیان‌های عاملی اکسیژن‌دار یکی از دلایل بالاتر بودن میزان CEC در بیوچارهای تولید شده در دمای گرماکافت ۳۰۰ درجه در مقایسه با بیوچارهای تولید شده در دمای گرماکافت ۵۰۰ درجه می‌باشد (جدول ۳). ولی بیوچارهای تولیدی در دمای پایین در مقایسه با بیوچارهای تولید شده در دمای بالاتر از پایداری کمتری برخوردار بوده و سریعتر در محیط تجزیه شده و عناصر جذب سطحی شده را آزاد می‌کنند. در ضمن این بیوچارها دارای pH کمتری نسبت به بیوچارهای تولید شده در دمای گرماکافت بالا می‌باشند. درمقابل، مقدار بیوچار تولیدی از مواد آلی اولیه در دماهای گرماکافت بالا، کمتر است ولی بیوچارهای تولید شده از پایداری بیشتر برخوردارند. این بیوچارها بنیان‌های عاملی کمتری دارند که از ظرفیت آن ها برای تبادل کاتیونی می‌کاهد (جدول ۳). در عوض دمای گرماکافت بالا، باعث ایجاد تخلخل زیاد در بیوچارها می‌شود که موجب ایجاد سطوح داخلی گسترده در بیوچارها می‌شود و توانایی آن ها را برای جذب آلایندها به‌شدت افزایش می‌دهد (Zhang *et al*., 2022). بنابراین توانایی بیوچارهای تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه در جذب یون‌های فلزی از بنیان‌های عاملی اکسیژن‌دار فراوان سطحی آن‌ها ناشی می‌شود، توانایی بیوچارهای تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس از سطح داخلی گسترده آن منشاء می‌گیرد. نتایج مندرج در جدول ۳ و ۷ به‌وضوح این امر را نشان می‌دهد.

فعال‌سازی بیوچارها با اسید فسفریک باعث تغییر خواص آن‌ها می‌شود (Daffalla, 2023). فعال‌سازی با اسید با تاثیر بر روی ساختمان بیوچارها باعث افزایش سطوح داخلی آن‌ها می‌شود که این امر ظرفیت جذب کربن‌های فعال تولیدی را برای جذب آلاینده‌ها افزایش می‌دهد. علاوه‌بر این شیمی سطح کربن‌های فعال نیز با توجه به نوع ماده فعال‌کننده تغییر می‌کند. وارد کردن بنیان فسفات (PO_4^{-3}) در سطوح بیوچارها توسط اسید فسفریک طی فرایند فعال‌سازی باعث جذب زیاد یون‌های فلزی در اثر نیروی الکترواستاتیکی می‌شود. به‌علاوه ایجاد سطح داخلی گسترده این ویژگی را تشدید می‌کند. بنابراین فعال‌سازی، افزایش سطح داخلی و افزایش بنیان‌های عاملی سطحی را توأماً به بیوچارها اضافه می‌کند. به‌همین دلیل کربن‌های فعال تولیدی به‌مراتب توانایی جذب یون‌های فلزی بیشتری در مقایسه با بیوچارها دارند (Shao *et al*., 2024; Han *et al*., 2024).

اثرات نوع و مقدار جاذب بر میزان pH و EC خاک در پایان دوره کشت

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که اثر نوع و مقدار جاذب بر میزان pH و EC خاک معنی‌دار است.

مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل نوع و مقدار مصرف جاذب در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که تیمارهای به کاربرده شده تأثیر معنی‌داری بر میزان pH و EC خاک دارند. بیشترین و کمترین میزان pH خاک (۸/۸ و ۶/۶۵) به‌ترتیب از بکارگیری تیمارهای بیوچار کاه و کلش گندم تولید شده در دمای گرماکافت ۵۰۰ درجه سلسیوس و تیمار کربن فعال ۵۰۰ درجه سلسیوس حاصل از بیوچار کاه و کلش گندم ۵۰۰ درجه سلسیوس با سطح مصرف ۱۰ درصد در خاک بدست آمد. بیشترین مقدار EC خاک به‌میزان ($dS\ m^{-1}$) ۱۳/۵۲ مربوط به تیمار بیوچار کاه و کلش گندم تولید شده در دمای گرماکافت ۵۰۰ درجه سلسیوس و با سطح مصرف ۱۰ درصد بود. کمترین میزان EC نیز از تیمار کربن فعال ۳۰۰ درجه سلسیوس حاصل از بیوچار پوست گردو ۳۰۰ درجه سلسیوس و با سطح مصرف ۵ درصد به مقدار ($dS\ m^{-1}$) ۲/۳۳ بدست آمد (جدول ۹). بطور کلی بیشترین مقادیر pH و EC خاک از بکارگیری بیوچارهای تولید شده در دمای گرماکافت ۵۰۰ درجه سلسیوس با سطح مصرف ۱۰ درصد وزنی حاصل گردید. بکارگیری این تیمارها pH و EC خاک را نسبت به تیمار شاهد (خاک بدون بیوچار و کربن فعال) افزایش داد. در مقابل تیمارهای کربن فعال ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس با سطح مصرف ۱۰ درصد دارای کمترین مقدار pH بودند. بکارگیری این تیمارها اگر چه EC خاک را نسبت به تیمار شاهد اندکی افزایش داد ولی باعث کاهش نسبتاً قابل ملاحظه و معنی‌دار pH نسبت به تیمار شاهد شدند (جدول ۹).

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود بیوچارهای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس دارای EC و pH بیشتری نسبت به ضایعات آلی اولیه و کربن‌های فعال ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس دارای pH و EC کمتری نسبت به ضایعات آلی اولیه بودند و همان‌طور که انتظار می‌رفت بکارگیری بیوچارهای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس باعث افزایش EC و pH خاک نسبت به خاک شاهد شدند. در مقابل بکارگیری کربن‌های فعال ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس باعث کاهش pH خاک نسبت به تیمار شاهد شد و EC را نسبت به خاک شاهد اندکی افزایش داد. بنابراین، علت مختلف بودن میزان pH و EC خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های مختلف را می‌توان به خصوصیات جاذب شامل جنس و نوع ضایعات آلی اولیه، شرایط گرماکافت و فعال‌سازی (دما، نرخ افزایش حرارت و زمان ماندگاری)، نوع و ماهیت ماده فعال‌کننده، روش فعال‌سازی و سطح مصرف آن در خاک نسبت داد (جدول ۳). گیوشتین و همکاران (Gusiatin *et al.*, 2016)، سو و همکاران (Xu *et al.*, 2016)، احمد و همکاران (Ahmad *et al.*, 2017) و ماله‌میر چگینی و همکاران (Malehmir Chegini *et al.*, 2020a) گزارش کردند که بیوچار به‌دلیل داشتن خاکستر حاوی کاتیون‌های قلیایی محلول مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم و آنیون‌های محلول مانند کلراید، سولفات و فسفات و همچنین داشتن کربنات کلسیم، که میزان آن‌ها به جنس زیست‌توده اولیه مربوط می‌شود، وقتی به خاک افزوده می‌شود باعث بالا بردن pH و EC خاک می‌شود. آن‌ها همچنین گزارش کردند که با بالا رفتن سطح مصرف بیوچار در خاک، مقادیر pH و EC خاک به میزان بیشتری افزایش می‌یابد.

ماله‌میر چگینی و همکاران (Malehmir Chegini *et al.*, 2020b) گزارش کردند تیمارهای کربن فعال به‌دلیل نوع و ماهیت ماده فعال‌کننده مصرفی (اسید فسفریک) و خروج خاکستر از آن‌ها در اثر شستشو با آب مقطر به‌هنگام تهیه جاذب، دارای pH اسیدی و شوری کمی بوده و لذا افزودن آن‌ها به خاک باعث کاهش معنی‌دار pH و افزایش اندک EC می‌شود. علاوه بر این بیوچارها و کربن‌های فعال دارای CEC بالا هستند (جدول ۳). سطوح بیوچارها بدلیل حضور مواد قلیایی موجود در خاکستر، اشباع از کاتیون‌های قلیایی و سطوح ذغال‌های فعال به‌علت فعال‌سازی با اسید فسفریک، اشباع از یون هیدروژن می‌باشد. مصرف این مواد در خاک و انجام فرآیند تبادل کاتیونی بین خاک و بیوچار یا خاک و کربن فعال در حلت اول باعث افزایش pH و در حالت دوم باعث کاهش pH خاک می‌شود (Janu *et al.*, 2021; Leheman *et al.*, 2011; Jeffry *et al.*, 2011).

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که کربن فعال، به‌ویژه آن‌هایی که از فعال‌سازی بیوچارهای تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس حاصل شده بودند، در غیرفعال کردن فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک از جمله بهترین جاذب‌ها بودند. اگرچه بیوچارها نیز در غیرفعال کردن فلزات سنگین مؤثر بودند، اما اثر آن‌ها کمتر از کربن‌های فعال بود. استفاده از کربن فعال تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در خاک با مقدار ۵ درصد وزنی، باعث افزایش رشد و وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت شد. افزایش مقدار مصرف کربن فعال به ۱۰ درصد وزنی، کمترین غلظت قابل دسترس فلزات سنگین در خاک و در بافت‌های گیاه ذرت را به همراه داشت. این یافته‌ها پتانسیل استفاده از کربن فعال حاصل از بیوچارهای تولیدی از ضایعات آلی را به‌عنوان یک روش پایدار برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم و رشد گیاه ذرت را به‌وضوح نشان می‌دهد.

جدول ۹- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطح جاذب بر میزان pH و EC خاک

Table 9- Mean comparison of adsorbent type and surface interaction effects on soil pH and EC

نوع جاذب Adsorbent type		سطح مصرف (%) Consumption level	pH	EC
			-	(dS m^{-1})
کاه و کلش گندم Wheat straw	زیست توده اولیه Primary biomass	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.41 qnpo	4.66 hg
		5	7.30 qsrp	5.72 e
		10	7.20 qsrt	6.75 d
بیوچار گندم Wheat biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.85 fge	5.80 e
		5	8.01 d	6.67 d
		10	8.50 b	7.77 b
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.95 de	6.42 d
		5	8.23 c	7.22 c
		10	8.80 a	13.52 a
کربن فعال گندم Wheat active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.24 usrt	2.57 vwuts
		5	7.02 vw	2.72 vwuts
		10	6.94 W	2.84 vrwuts
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.14 uvt	2.92 vrquts
		5	6.96 w	2.96 vrquts
		10	6.65 y	3.10 rqpts
پوست گردو Walnut shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.50 mnkl	3.23 rqpos
		5	7.46 mnlo	3.43 qpon
		10	7.25 usrt	4.26 ihkj
بیوچار گردو Walnut biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.68 ijh	3.39 rqpon
		5	7.76 fgh	3.82 mlkjn
		10	7.90 fde	4.2 ihkj
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.74 igh	3.45 mqpon
		5	7.90 fde	3.98 mlkj
		10	8.02 d	4.85 fg
کربن فعال گردو Walnut active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.42 qnpo	3.10 rqpts
		5	7.29 qsrp	2.33 w
		10	6.88 xw	3.74 mlkon
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.35 qnrpo	3.46 mqpon
		5	7.26 usrt	3.02 vrquts
		10	6.74 y	3.79 mlkn
پوست بادام Almond shell	زیست توده اولیه Primary biomass	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.49 mnkl	3.34 rqpon
		5	7.50 mnkl	3.65 mlon
		10	7.48 mnklo	4.50 ihg
بیوچار بادام Almond biochar	بیوچار ۳۰۰ °C Biochar 300 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.59 mjkl	3.61 mlkjn
		5	7.61 ijkl	4.06 ihj
		10	8.02 d	4.95 fg
	بیوچار ۵۰۰ °C Biochar 500 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.62 Ijkh	3.86 mlpon
		5	7.90 fde	4.33 ilkj
		10	8.20 c	5.25 f
کربن فعال بادام Almond active carbon	کربن فعال ۳۰۰ °C Active carbon 300 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.33 qsrpo	2.84 vrwuts
		5	7.12 uv	2.85 vrwuts
		10	6.78 xy	2.46 vw
	کربن فعال ۵۰۰ °C Active carbon 500 °C	0	7.44 mnpo	2.50 vwu
		2.5	7.44 mnpo	3.23 rqpos
		5	7.19 ust	3.03 rquts
		10	6.89 xw	2.84 vrwuts

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ ٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.

Different letters in each column indicate a significant difference at the 5% level based on Duncan's multiple range test.

با توجه به حضـور فلزات سـنگین در بافت‌های گیاه ذرت حتی بعد از اسـتفاده از کربن فعال در خاک، توصـیه می‌شـود که از کربن فعال برای اصلاح خاک‌های با آلودگی کم تا متوسط استفاده شـود. از آنجا که این آزمایش در گلخانه انجام شـــد، پیشـــنهاد می‌شـــود آزمایشـــات مزرعه‌ای بلندمدت برای بررســـی میزان تأثیر و دوام اثر کربن فعال انجام پذیرد و اثر آن نیز بر جامعه میکروبی خاک مورد مطالعه قرار گیرد. همچنین، پیشـنهاد می‌شود که نوع ضایعات آلی، دمای پیرولیز و روش فعال‌ســـازی بیوچارها به‌گونه‌ای تغییر کند که برای غیرفعال کردن هر فلز سنگین، کربن فعال اختصاصی آن تهیه شود.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

References

1. Aggarwal, P., Choudhary, K.K., Singh, A.K., & Chakraborty, D. (2006). Variation in soil strength and rooting characteristics of wheat in relation to soil management. *Geoderma*, *136*(1-2), 353-363. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.04.004
2. Ahmad, M., Lee, S.S., Lee, S.E., Al-Wabel, M.I., Tsang, D.C., & Ok, Y.S. (2017). Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils. *Journal of Soils, 17*, 717-730. https://doi.org/10.1007/s11368-015-1339-4
3. Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., & Ok, Y.S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere, 99*, 19-33. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071
4. Ahmad, M., Usman, A.R., Al-Faraj, A.S., Ahmad, M., Sallam, A., & Al-Wabel, M.I. (2018). Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. *Chemosphere, 194*, 327-339. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.156
5. Akhil, D., Lakshmi, D., Kartik, A., Vo, D.V.N., Arun, J., & Gopinath, K.P. (2021). Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *19*, 2261-2297. https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7
6. Bandara, T., Franks, A., Xu, J., Bolan, N., Wang, H., & Tang, C. (2020). Chemical and biological immobilization mechanisms of potentially toxic elements in biochar-amended soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *50*(9), 903-978. https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1642832
7. Biria, M., Moezzi, A., & AmeriKhah, H. (2017). Effect of Sugercan bagasse, s biochar on maize plant growth, grown in lead and cadmium contaminated soil, *Water & Soil*, *31*(2), 609-626. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/JSW.V31I2.55832
8. Boostani, H.R., Hardie, A.G., Najafi-Ghiri, M., & Zare, M. (2022). Chemical speciation and release kinetics of Ni in a Ni-contaminated calcareous soil as affected by organic waste biochars and soil moisture regime. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-15. https://doi.org/10.1007/s10653-022-01289-7
9. Bousdra, T., Papadimou, S.G., & Golia, E.E. (2023). The use of biochar in the remediation of Pb, Cd, and Cu-contaminated soils. The Impact of biochar feedstock and preparation conditions on its remediation capacity. *Land, 12*(2), 383. https://doi.org/10.3390/land12020383
10. Bremner, J.M., & Mulvaney, C. (1982). Nitrogen—total. Methods of soil analysis: part 2 chemical and microbiological properties, *9*, 595-624. https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.2.2ed.c31
11. Brendova, K., Zemanová, V., Pavlíková, D., & Tlustoš, P. (2016). Utilization of biochar and activated carbon to reduce Cd, Pb and Zn phytoavailability and phytotoxicity for plants. *Journal of Environmental Management*, *181*, 637-645. https://doi.org/10.3390/land12020383
12. Cassel, D., & Nielsen, D. (1986). Field capacity and available water capacity. Methods of soil analysis: Part 1 Physical mineralogical methods, *5*, 901-926. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c36
13. Cha, J. S., Park, S.H., Jung, S.-C., Ryu, C., Jeon, J.-K., Shin, M.-C., & Park, Y.-K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *40*, 1-15. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002
14. Daffalla, S. (2023). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution using palm leaf-derived biochar: kinetic and isothermal studies. *Separations*, *10*(4), 260. https://doi.org/10.3390/separations10040260
15. Demirbas, A., & Arin, G. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, *24*(5), 471-482. https://doi.org/10.1080/00908310252889979
16. Ehyaei, M., & Behbahanizade, A. (1993). Methods of soil chemical analysis. *Soil & Water Research Institute, Technical Bulletin.* (893). (In Persian)
17. Gee, G.W., & Bauder, J.W. (1986). Particle-size analysis. Methods of soil analysis: Part 1 Physical and mineralogical methods, *5*, 383-411. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c15
18. Gusiatin, Z.M., Kurkowski, R., Brym, S., & Wiśniewski, D. (2016). Properties of biochars from conventional and

alternative feedstocks and their suitability for metal immobilization in industrial soil. *Environmental Science & Pollution Research*, *23*, 21249-21261. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7335-4
19. Han, Y., Yin, Y., Zhang, H., Sun, S., Huang, Z., Deng, Y., & Bao, L. (2024). Adsorption effect of phosphate modified grape branch biochar on Cd_2. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, *12*(4), 59-77. https://doi.org/10.4236/gep.2024.124005
20. He, L., Zhong, H., Liu, G., Dai, Z., Brookes, P.C., & Xu, J. (2019). Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China. *Environmental Pollution, 252*, 846-855. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.151
21. Hejazizadeh, A., Gholamalizadeh Ahangar, A., & Ghorbani, M. (2016). Effect of biochar on lead and cadmium uptake from applied paper factory sewage sludge by sunflower (*Heliantus annus* L.). *Water & Soil Science*, *26*(1-2), 259-271. (In Persian with English abstract)
22. Helmke, P.A., & Sparks, D.L. (1996). Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods, *5*, 551-574. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c19
23. Ibrahim, M., Khan, S., Hao, X., & Li, G. (2016). Biochar effects on metal bioaccumulation and arsenic speciation in alfalfa (*Medicago sativa* L.) grown in contaminated soil. *International Journal of Environmental Science & Technology*, *13*, 2467-2474. https://doi.org/10.1007/s13762-016-1081-5
24. Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., & Cao, X. (2016). A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *46*(4), 406-433. https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880
25. ISO 11466. (1995), Soil quality, Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia. International Organization for Standardization. Genf, Schweiz.
26. Janu, R., Mrlik, V., Ribitsch, D., Hofman, J., Sedláček, P., Bielská, L., & Soja, G. (2021). Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. *Carbon Resources Conversion*, *4*, 36-46. https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.003
27. Jeffery, S., Verheijen, F.G., van der Velde, M., & Bastos, A.C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, *144*(1), 175-187. https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.015
28. Jing, Y.-D., He, Z.-L., & Yang, X.-E. (2007). Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Zhejiang University Science B*, *8*(3), 192-207. https://doi.org/10.1631/jzus.2007.B0192
29. Kastori, R., Plesničar, M., Sakač, Z., Panković, D., & Arsenijević-Maksimović, I. (1998). Effect of excess lead on sunflower growth and photosynthesis. *Journal of Plant Nutrition*, *21*(1), 75-85. https://doi.org/10.1080/01904169809365384
30. Kloss, S., Zehetner, F., Buecker, J., Oburger, E., Wenzel, W.W., Enders, A., Lehmann, J., & Soja, G. (2015). Trace element biogeochemistry in the soil-water-plant system of a temperate agricultural soil amended with different biochars. *Environmental Science & Pollution Research*, *22*, 4513-4526. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3685-y
31. Kołodyńska, D., Krukowska, J., & Thomas, P. (2017). Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*, *307*, 353-363. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.088
32. Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota–a review. *Soil Biology & Biochemistry*, *43*(9), 1812-1836. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022
33. Liang, J., Yang, Z., Tang, L., Zeng, G., Yu, M., Li, X., Wu, H., Qian, Y., Li, X., & Luo, Y. (2017). Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere*, *181*, 281-288. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.081
34. Liang, M., Lu, L., He, H., Li, J., Zhu, Z., & Zhu, Y. (2021). Applications of biochar and modified biochar in heavy metal contaminated soil: A descriptive review. *Sustainability*, *13*(24), 14041. https://doi.org/10.3390/su132414041
35. Lindsay, W.L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, *42*(3), 421-428. https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x
36. Lu, K., Yang, X., Shen, J., Robinson, B., Huang, H., Liu, D., Bolan, N., Pei, J., & Wang, H. (2014). Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. *Agriculture, Ecosystems & Environmental Pollution*, *191*, 124-132. https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.04.010
37. MalehMir Chegini, M., Golchin, A., Khadem Moghadam Igdelou, N., & Moraveij, K. (2020 a). The effect of Pyrolysis temperature and type of organic residues on physicochemical properties of produced biochar. *Iranian Journal of Soil & Water Research*, *51*(3), 575-593. (In Persian with English abstract). https//:doi.org/10.22059/IJSWR.2019.289906.668332
38. MalehMir Chegini, M., Golchin, A., Khadem Moghadam Igdelou, N., & Moraveij, K. (2020 b). Comparison of the effect of Pyrolysis temperatures and activating materials on properties of modified biochar. *Iranian Journal of Soil & Water Research*, *51*(9), 2405-2415. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22059/IJSWR.2020.291647.668376

39. Moreno-Jiménez, E., Fernández, J.M., Puschenreiter, M., Williams, P.N., & Plaza, C. (2016). Availability and transfer to grain of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in a barley agri-system: Impact of biochar, organic and mineral fertilizers. *Agriculture, Ecosystems & Environmental Pollution, 219*, 171-178. https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.12.001
40. Nelson, D.W., & Sommers, L.E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods, (Vol. 5).
41. Olsen, S.R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (No. 939). US Department of Agriculture.
42. Page, A.L. (1982). Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.
43. Park, J. H., Choppala, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W., & Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil, 348*, 439-451. https://doi.org/10.1007/s11104-011-0948-y
44. Peng, H., Gao, P., Chu, G., Pan, B., Peng, J., & Xing, B. (2017). Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars. *Environmental Pollution, 229*, 846-853. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.004
45. Rashid, A., Schutte, B.J., Ulery, A., Deyholos, M.K., Sanogo, S., Lehnhoff, E.A., & Beck, L. (2023). Heavy metal contamination in agricultural soil: environmental pollutants affecting crop health. *Agronomy, 13*(6), 1521. https://doi.org/10.3390/agronomy13061521
46. Rhoades, J. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods, 5, 417-435. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c14
47. Sajjadi, B., Zubatiuk, T., Leszczynska, D., Leszczynski, J., & Chen, W.Y. (2019). Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review. *Reviews in Chemical Engineering, 35*(7), 777-815. https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003
48. Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., & Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta, 462*(1), 59-72. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00307-0
49. Shao, M., Ding, Z.C., Yang, Y.Z., Zhang, Z.P., & Wan, Y.S. (2024). Phosphoric acid-modified biochar enhances electrokinetic in situ leaching technology to remediate Pb2+ contaminated soil. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-12. https://doi.org/10.1007/s13762-024-05568-x
50. Sinha, P., Dube, B., Srivastava, P., & Chatterjee, C. (2006). Alteration in uptake and translocation of essential nutrients in cabbage by excess lead. *Chemosphere, 65*(4), 651-656. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.068
51. Soudek, P., Valseca, I.R., Petrová, Š., Song, J., & Vaněk, T. (2017). Characteristics of different types of biochar and effects on the toxicity of heavy metals to germinating sorghum seeds. *Journal of Geochemical Exploration, 182*, 157-165. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.12.013
52. Tang, L., Yu, J., Pang, Y., Zeng, G., Deng, Y., Wang, J., & Feng, H. (2018). Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. *Chemical Engineering Journal, 336*, 160-169. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.048
53. Thomas, G.W. (1996). Soil pH and soil acidity. Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods, 5, 475-490. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c16
54. Timofeev, I., Kosheleva, N., & Kasimov, N. (2018). Contamination of soils by potentially toxic elements in the impact zone of tungsten molybdenum ore mine in the Baikal region: A survey and risk assessment. *Science of the Total Environment, 642*, 63-76. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.042
55. Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 19*(1), 191-215. https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3
56. Wang, B., Gao, B., & Fang, J. (2017). Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 47*(22), 2158-2207. https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1418580
57. Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production, 227*, 1002-1022. .https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282
58. Xu, P., Sun, C.-X., Ye, X.-Z., Xiao, W.-D., Zhang, Q., & Wang, Q. (2016). The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil. *Ecotoxicology & Environmental Safety, 132*, 94-100. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.031
59. Yaashikaa, P.R., Kumar, PS., Varjani, S., & Saravanan, A.J.B.R. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports, 28*, e00570. https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570
60. Yang, X., Zhang, S., Ju, M., & Liu, L. (2019). Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation. *Applied Sciences, 9*(7), 1365. https://doi.org/10.3390/app9071365
61. Zeng, X.Y., Wang, Y., Li, R.X., Cao, H.L., Li, Y.F., & Lü, J. (2022). Impacts of temperatures and phosphoric-acid

modification to the physicochemical properties of biochar for excellent sulfadiazine adsorption. *Biochar*, *4*(1), 14. https://doi.org/10.1007/s42773-022-00143-4

62. Zhang, G., Guo, X., Zhao, Z., He, Q., Wang, S., Zhu, Y., Yan, Y., Liu, X., Sun, K., & Zhao, Y. (2016). Effects of biochars on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil. *Environmental Pollution. 218*, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.031
63. Zhang, X., Gu, P., Liu, X., Huang, X., Wang, J., Zhang, S., & Ji, J. (2021). Effect of crop straw biochars on the remediation of Cd-contaminated farmland soil by hyperaccumulator *Bidens pilosa* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *219*, 112332. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112332
64. Zhang, X., Zhao, B., Liu, H., Zhao, Y., & Li, L. (2022). Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. *Environmental Technology & Innovation*, *26*, 102288. https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102288